

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
30. Oktober 2003 (30.10.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/089521 A1(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C09B 62/25,** (62/41, 62/513, 62/03)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/03889

(22) Internationales Anmelde datum:
15. April 2003 (15.04.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 17 477.6 19. April 2002 (19.04.2002) DE(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): DYSTAR TEXTILFARBEN GMBH & CO. DEUTSCHLAND KG [DE/DE]; Industriepark Höchst, Gebäude B 598, 65926 Frankfurt am Main (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): EICHHORN, Joachim [DE/DE]; Hortensierring 17, 65929 Frankfurt am Main (DE).(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

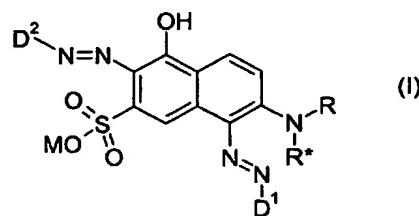
Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: FIBRE-REACTIVE AZO DYES, THEIR PRODUCTION AND THEIR USE

(54) Bezeichnung: FASERREAKTIVE AZOFARBSTOFFE, DEREN HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG



WO 03/089521 A1

(57) Abstract: The invention relates to reactive dyes according to the given, defined general formula (I), wherein D¹ and D², R and R*, in addition to M are defined as per claim 1. The invention also relates to a method for producing said dyes and to their use for dyeing or printing fibrous materials containing hydroxy and/or carbonamide groups.(57) Zusammenfassung: Reaktivfarbstoffe gemäß der nachstehend angegebenen und definierten allgemeinen Formel (I), worin D¹ und D², R und R*, sowie M die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung zum Färben oder Bedrucken von hydroxy- und/oder carbonamidgruppen-haltigem Fasermaterial.

FASERREAKTIVE AZOFARBSTOFFE, DEREN HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG

5

Die Erfindung liegt auf dem technischen Gebiet der faserreaktiven Azofarbstoffe.

Farbstoffmischung faserreaktiver Azofarbstoffe und deren Verwendung zum Färben von Hydroxy- und Carbonamidgruppen-haltigen Material in scharlachroten bis braunroten Farbtönen sind beispielsweise aus den Dokumenten JP 8060017 WO 00/06652 und DE 19600765 A1 bekannt. Diese besitzen teilweise jedoch gewisse anwendungstechnische Mängel, wie beispielsweise eine zu große Abhängigkeit der Farbausbeute von wechselnden Färbeparametern im Färbeprozess, oder einen ungenügenden oder unegalen Farbaufbau auf

15 Baumwolle (ein guter Farbaufbau ergibt sich aus der Fähigkeit eines Farbstoffes, bei Anwendung erhöhter Farbstoffkonzentrationen im Färbebad die entsprechend farbstärkere Färbung zu liefern). Folge dieser Mängel können beispielsweise schlechte Reproduzierbarkeiten der erhältlichen Färbungen sein, was letztendlich die Wirtschaftlichkeit des Färbeprozesses beeinträchtigt.

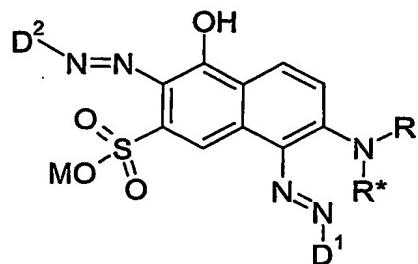
20 Infolgedessen besteht weiterhin ein Bedarf nach neuen Reaktivfarbstoffen mit verbesserten Eigenschaften, wie hohe Substantivität bei gleichzeitig guter Auswaschbarkeit von nicht fixierten Anteilen. Sie müssen darüberhinaus auch gute färberische Ausbeuten aufweisen und eine hohe Reaktivität besitzen, wobei insbesondere Färbungen mit hohen Fixiergraden geliefert werden sollen.

25

Mit der vorliegenden Erfindung wurden nunmehr Farbstoffe gefunden, die diese oben beschriebenen Eigenschaften in hohem Maße besitzen. Die neuen Farbstoffmischungen sollten sich vor allem durch hohe Fixierausbeuten und leichter Auswaschbarkeit der nicht auf der Faser fixierten Anteile auszeichnen.

30 Zudem sollten die Färbungen gute Allgemeinechtheiten, wie beispielsweise hohe Lichteichtheit und sehr gute Nassechtheiten, aufweisen.

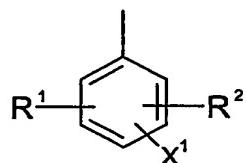
Die Erfindung betrifft somit Farbstoffe der nachstehend angegebenen und definierten allgemeinen Formel (I)



worin

5

D¹ und D² unabhängig voneinander eine Gruppe der allgemeinen Formel (1)



bedeuten, worin

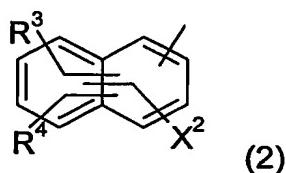
10 R¹ und R² unabhängig voneinander Wasserstoff, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, Hydroxy, Sulfo, Carboxy, Cyano, Nitro, Amido, Ureido oder Halogen sind; und

X¹ für Wasserstoff oder eine Gruppe der Formel -SO₂-Z steht,
wobei

15 Z -CH=CH₂, -CH₂CH₂Z¹ oder Hydroxy bedeutet,
worin

Z¹ Hydroxy oder eine unter Alkaliwirkung abspaltbare
Gruppe ist; oder

20 D¹ und D² unabhängig voneinander eine Naphthylgruppe der allgemeinen Formel (2)

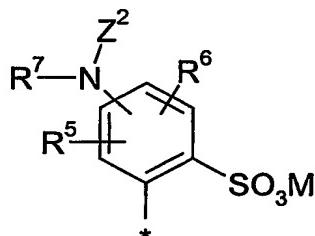


bedeuten, worin

R^3 und R^4 unabhängig voneinander Wasserstoff, (C_1 - C_4)-Alkyl, (C_1 - C_4)-Alkoxy, Hydroxy, Sulfo, Carboxy, Cyano, Nitro, Amido, Ureido oder Halogen sind; und

5 X^2 eine der Bedeutungen von X^1 hat; oder

D^1 und D^2 sind unabhängig voneinander eine Gruppe der allgemeinen Formel (3)



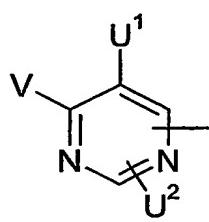
(3)

10 worin

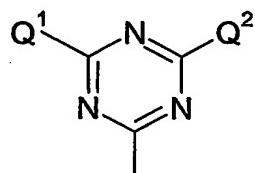
R^5 und R^6 unabhängig voneinander eine der Bedeutungen von R^1 und R^2 haben;

R^7 ist Wasserstoff, (C_1 - C_4)-Alkyl, unsubstituiertes oder durch (C_1 - C_4)-Alkyl, (C_1 - C_4)-Alkoxy, Sulfo, Halogen oder Carboxy substituiertes Phenyl; und

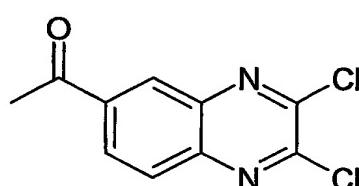
15 Z^2 ist eine Gruppe der allgemeinen Formel (4) oder (5) oder (6)



(4)



(5)



(6)

20 worin

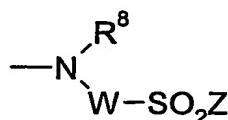
V Fluor oder Chlor bedeutet;

U^1 , U^2 unabhängig voneinander Fluor, Chlor oder Wasserstoff sind; und

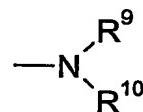
25 Q^1 , Q^2 unabhängig voneinander Chlor, Fluor, Cyanamido, Hydroxy, (C_1 - C_6)-Alkoxy, Phenoxy, Sulfophenoxy, Mercapto, (C_1 - C_6)-

Alkylmercapto, Pyridino, Carboxypyridino, Carbamoylpyridino oder eine Gruppe der allgemeinen Formel (7) oder (8) bedeuten

5



(7)



(8)

worin

10

R^8 Wasserstoff oder ($\text{C}_1\text{-C}_6$)-Alkyl, Sulfo-($\text{C}_1\text{-C}_6$)-Alkyl, oder Phenyl ist, das unsubstituiert oder durch ($\text{C}_1\text{-C}_4$)-Alkyl, ($\text{C}_1\text{-C}_4$)-Alkoxy, Sulfo, Halogen, Carboxy, Acetamido, Ureido substituiert ist;

15

R^9 und R^{10} haben unabhängig voneinander eine der Bedeutungen von R^8 , oder bilden ein cyclisches Ringsystem der Formel $-(\text{CH}_2)_j-$ wobei j 4 oder 5 bedeutet, oder alternativ $-(\text{CH}_2)_2\text{-E-}(\text{CH}_2)_2-$, wobei E Sauerstoff, Schwefel, Sulfo, $-\text{NR}^{11}$ mit $\text{R}^{11} = (\text{C}_1\text{-C}_6)$ -Alkyl ist;

20

W ist Phenylen, das unsubstituiert oder substituiert ist durch 1 oder 2 Substituenten, wie ($\text{C}_1\text{-C}_4$)-Alkyl, ($\text{C}_1\text{-C}_4$)-Alkoxy, Carboxy, Sulfo, Chlor, Brom, oder ist ($\text{C}_1\text{-C}_4$)-Alkylen-Arylen oder ($\text{C}_2\text{-C}_6$)-Alkylen, das unterbrochen sein kann durch Sauerstoff, Schwefel, Sulfo, Amino, Carbonyl, Carbonamido, oder ist

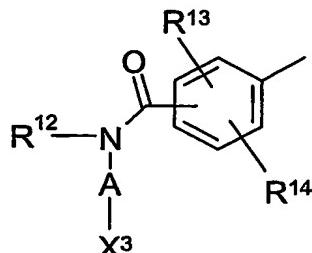
25

Phenylen-CONH-Phenylen, das unsubstituiert oder durch ($\text{C}_1\text{-C}_4$)-Alkyl, ($\text{C}_1\text{-C}_4$)-Alkoxy, Hydroxy, Sulfo, Carboxy, Amido, Ureido oder Halogen substituiert ist, oder ist Naphthylen, das unsubstituiert oder durch eine oder zwei Sulfogruppen substituiert ist; und

30

Z die obengenannte Bedeutung hat; oder

D¹ und D² stehen unabhängig voneinander für eine Gruppe der allgemeinen Formel (9)



5

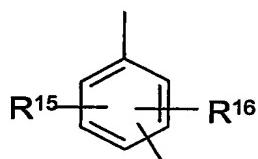
(9)

worin

R¹² Wasserstoff, (C₁-C₄)-Alkyl, Aryl oder ein substituierter Arylrest ist;
 R¹³ und R¹⁴ unabhängig voneinander Wasserstoff, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, Hydroxy, Sulfo, Carboxy, Cyano, Nitro, Amido, Ureido oder Halogen sind; und

10

A eine Phenylengruppe der allgemeinen Formel (10) ist

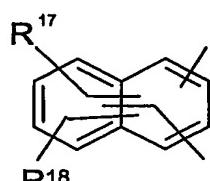


(10)

worin

15 R¹⁵ und R¹⁶ unabhängig voneinander Wasserstoff, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, Hydroxy, Sulfo, Carboxy, Cyano, Nitro, Amido, Ureido oder Halogen bedeuten; oder

20



(11)

worin

R¹⁷ und R¹⁸ unabhängig voneinander Wasserstoff, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, Hydroxy, Sulfo, Carboxy, Cyano, Nitro, Amido, Ureido oder Halogen bedeuten; oder eine Polymethylengruppe der allgemeinen Formel (12)

5

-(CR¹⁹R²⁰)_k (12)

worin

- 10 k eine ganze Zahl größer 1 ist und
 R¹⁹ und R²⁰ unabhängig voneinander Wasserstoff, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, Hydroxy, Cyano, Amido, Halogen oder Aryl sind; und
 X³ eine der Bedeutungen von X¹ hat; und

- 15 R, R* unabhängig voneinander Wasserstoff, (C₁-C₄)-Alkyl oder Sulfomethyl sind; und
 M Wasserstoff, ein Alkalimetall oder ein Äquivalent eines Erdalkalimetalls bedeutet; und
 die Farbstoffe der allgemeinen Formeln (I) enthalten mindestens eine
 20 faserreaktive Gruppe der allgemeinen Formel (4) oder (6).

In den obigen allgemeinen Formeln sowie in den nachfolgenden allgemeinen Formeln können die einzelnen Formelglieder, sowohl verschiedener als auch gleicher Bezeichnung, im Rahmen ihrer Bedeutung zueinander gleiche oder
 25 voneinander verschiedene Bedeutungen haben.

Für Substituenten R stehende (C₁-C₄)-Alkylgruppen können geradkettig oder verzweigt sein und bedeuten insbesondere Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, sek.-Butyl und tert.-Butyl. Bevorzugt sind Methyl und Ethyl. Analoges gilt für
 30 (C₁-C₄)-Alkoxygruppen.

Für Substituenten R stehende Arylgruppen sind insbesondere die Phenylgruppe. Eine für R⁸ bis R¹⁰ oder R¹² stehende substituierte Arylgruppe ist insbesondere eine

mit ein, zwei oder drei voneinander unabhängigen Gruppen aus der Reihe (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, Hydroxy, Sulfo, Carboxy, Amido oder Halogen substituierte Phenylgruppe.

- Für Substituenten R stehendes Halogen ist insbesondere Fluor, Chlor und Brom,
5 wobei Fluor und Chlor bevorzugt sind.

Alkalisch eliminierbare Substituenten Z¹, die in β-Stellung der Ethylgruppe von Z stehen, sind beispielsweise Halogenatome, wie Chlor und Brom, Estergruppen organischer Carbon- und Sulfonsäuren, wie Alkylcarbonsäuren, ggf. substituierter

- 10 Benzolcarbonsäuren und ggf. substituierter Benzolsulfonsäuren, wie die Gruppen Alkanoyloxy von 2 bis 5 C-Atomen, hiervon insbesondere Acetyloxy, Benzyloxy, Sulfobenzyloxy, Phenylsulfonyloxy und Toluylsulfonyloxy, des weiteren saure Estergruppen anorganischer Säuren, wie der Phosphorsäure, Schwefelsäure und Thioschwefelsäure (Phosphato-, Sulfato- und Thiosulfatogruppen), ebenso
15 Dialkylaminogruppen mit Alkylgruppen von jeweils 1 bis 4 C-Atomen, wie Dimethylamino und Diethylamino.

Z ist bevorzugt Vinyl, β-Chlorethyl und insbesondere bevorzugt β-Sulfatoethyl.

- 20 Die Gruppen „Sulfo“, „Carboxy“, „Thiosulfato“, „Phosphato“, und „Sulfato“ schließen sowohl deren Säureform als auch deren Salzform ein. Demgemäß bedeuten Sulfogruppen Gruppen entsprechend der allgemeinen Formel -SO₃M, Thiosulfatogruppen Gruppen entsprechend der allgemeinen Formel -S-SO₃M, Carboxygruppen Gruppen entsprechend der allgemeinen Formel -COOM,
25 Phosphatogruppen Gruppen entsprechend der allgemeinen Formel -OPO₃M₂ und Sulfatogruppen Gruppen entsprechend der allgemeinen Formel -OSO₃M, jeweils mit M der obengenannten Bedeutung.

- Die Farbstoffe der allgemeinen Formel (I) können innerhalb der Bedeutung von Z
30 unterschiedliche faserreaktive Gruppen -SO₂Z besitzen. Insbesondere können die faserreaktiven Gruppen -SO₂Z zum einen Vinylsulfonylgruppen und zum anderen Gruppen -CH₂CH₂Z¹, bevorzugt β-Sulfatoethylsulfonyl-Gruppen, bedeuten. Enthalten die Farbstoffe der allgemeinen Formel (I) teilweise Vinylsulfonylgruppen,

so liegt der Anteil des jeweiligen Farbstoffes mit der Vinylsulfonylgruppe bis zu etwa 30 Mol-%, bezogen auf die jeweilige Gesamtfarbstoffmenge, vor.

Für M stehendes Alkali ist insbesondere Lithium, Natrium und Kalium. Bevorzugt

- 5 steht M für Wasserstoff oder Natrium.

Die Reste R¹ und R² sind bevorzugt Wasserstoff, (C₁-C₄)-Alkylgruppen, (C₁-C₄)-Alkoxygruppen, Sulfo oder Carboxy und besonders bevorzugt Wasserstoff, Methyl, Methoxy oder Sulfo.

- 10 Die Reste R³ bis R⁶ und R¹² bis R²⁰ sind bevorzugt Wasserstoff, R³ bis R⁶, R¹⁷ und R¹⁸ sind außerdem bevorzugt Sulfo.

Die Reste R⁷ bis R¹⁰ sind bevorzugt Wasserstoff oder Methyl, R⁷ und R⁸ sind bevorzugt auch Phenyl und R⁹ und R¹⁰ sind bevorzugt 2-Sulfoethyl, 2-, 3- oder 4-Sulfophenyl oder R⁹ und R¹⁰ bilden ein cyclisches Ringsystem, das bevorzugt der

- 15 Formel -(CH₂)₂-O-(CH₂)₂- entspricht.

Beispiele für Gruppen D¹ und D² der allgemeinen Formel (1) und (2) sind 2-(β-Sulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 3-(β-Sulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 4-(β-Sulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 2-Carboxy-5-(β-sulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 2-Chlor-4-

- 20 (β-sulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 2-Chlor-5-(β-sulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 2-Brom-4-(β-sulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 2-Sulfo-4-(β-sulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 2-Sulfo-5-(β-sulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 2-Methoxy-5-(β-sulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 2-Ethoxy-5-(β-sulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 2,5-Dimethoxy-4-(β-sulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 2-Methoxy-5-methyl-4-(β-sulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 2-Methyl-4-(β-

- 25 sulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 2- oder 3- oder 4-(β-Thiosulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 2-Methoxy-5-(β-thiosulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 2-Sulfo-4-(β-phosphatoethylsulfonyl)-phenyl, 2- oder 3- oder 4-Vinylsulfonyl-phenyl, 2-Sulfo-4-vinylsulfonyl-phenyl, 2-

- 30 Chlor-4-(β-chlorethylsulfonyl)-phenyl, 2-Chlor-5-(β-chlorethylsulfonyl)-phenyl, 3- oder 4-(β-Acetoxyethylsulfonyl)-phenyl, 6- oder 8-(β-Sulfatoethylsulfonyl)-naphth-2-yl, 6-(β-Sulfatoethylsulfonyl)-1-sulfo-naphth-2-yl und 8-(β-Sulfatoethylsulfonyl)-6-sulfo-

naphth-2-yl, hiervon bevorzugt sind 3-(β-Sulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 4-(β-Sulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 2-Sulfo-4-(β-sulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 2-Methoxy-5-(β-sulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 2,5-Dimethoxy-4-(β-sulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 2-Methoxy-5-methyl-4-(β-sulfatoethylsulfonyl)-phenyl und 3- oder 4-Vinylsulfonyl-

phenyl, oder D¹ oder D² entsprechen einer Gruppe der allgemeinen Formeln (3) oder (9), wobei R⁵ bis R⁷ und R¹² bis R¹⁴ die oben beschriebenen bevorzugten Bedeutungen besitzen.

- 5 Im Falle, daß D¹ oder D² für eine Gruppe der allgemeinen Formel (2) steht, steht die Bindung, die zur Diazogruppe führt bevorzugt in β-Stellung an den Naphthalinkern gebunden.

- 10 Im Falle, daß A für Phenylen und X³ für –SO₂Z stehen, steht die SO₂Z-Gruppe bevorzugt in meta- oder para-Stellung zum Stickstoffatom. In der Gruppe der allgemeinen Formel (9) steht die Carbonamid-Gruppe bevorzugt in para- oder meta-Position zur Diazogruppe. Im Falle, daß A für Naphthylen steht, steht die Bindung, die zum Stickstoffatom führt, bevorzugt in β-Stellung an den Naphthalinkern gebunden.

- 15 Beispiele für für A stehende Substituenten sind insbesondere 1,2-Phenylen, 1,3-Phenylen, 1,4-Phenylen, 2-Chlor-1,4-phenylen, 2-Chlor-1,5-phenylen, 2-Brom-1,4-phenylen, 2-Sulfo-1,4-phenylen, 2-Sulfo-1,5-phenylen, 2-Methoxy-1,5-phenylen, 2-Ethoxy-1,5-phenylen, 2,5-Dimethoxy-1,4-phenylen, 2-Methoxy-5-methyl-1,4-phenylen, 2-Methyl-1,4-phenylen, 2,6-Naphthylen, 2,8-Naphthylen, 1-Sulfo-2,6-naphthylen, 6-Sulfo-2,8-naphthylen oder 1,2-Ethylen und 1,3-Propylen.

- 20 Besonders bevorzugt steht A für 1,3-Phenylen, 1,4-Phenylen, 2-Sulfo-1,4-phenylen, 2-Methoxy-1,5-phenylen, 2,5-Dimethoxy-1,4-phenylen, 2-Methoxy-5-methyl-1,4-phenylen oder 1,2-Ethylen und 1,3-Propylen, wobei im Falle der beiden zuletzt genannten Alkylengruppen der Rest R¹² bevorzugt Phenyl und 2-Sulfophenyl bedeutet.

- 25 k bedeutet bevorzugt die Zahl 2 oder 3.

- 30 W ist bevorzugt 1,3-Phenylen, 1,4-Phenylen, 2-Sulfo-1,4-phenylen, 2-Methoxy-1,5-phenylen, 2,5-Dimethoxy-1,4-phenylen, 2-Methoxy-5-methyl-1,4-phenylen, 1,2-Ethylen, 1,3-Propylen.

Beispiele für die Gruppen Q¹ und Q² in der allgemeinen Formel (5) sind unabhängig voneinander Fluor, Chlor, Hydroxy, Methoxy, Ethoxy, Phenoxy, 3-Sulfophenoxy, 4-Sulfophenoxy, Methylmercapto, Cyanamido, Amino, Methylamino, Ethylamino, Morpholino, Piperidino, Phenylamino,

- 5 Methylphenylamino, 2-Sulfophenylamino, 3-Sulfophenylamino, 4-Sulfophenylamino, 2,4-Disulfophenylamino, 2,5-Disulfophenylamino, 2-Sulfoethylamino, N-Methyl-2-sulfoethylamino, Pyridino, 3-Carboxypyridino, 4-Carboxypyridino, 3-Carbamoylpyridino, 4-Carbamoylpyridino, 2-(2-Sulfatoethylsulfonyl)-phenylamino, 3-(2-Sulfatoethylsulfonyl)-phenylamino, 4-(2-Sulfatoethylsulfonyl)-phenylamino, N-Ethyl-3-(2-sulfatoethylsulfonyl)-phenylamino, N-Ethyl-4-(2-sulfatoethylsulfonyl)-phenylamino, 2-Carboxy-5-(2-sulfatoethylsulfonyl)-phenylamino, 2-Chlor-4-(2-sulfatoethylsulfonyl)-phenylamino, 2-Chlor-5-(2-sulfatoethylsulfonyl)-phenylamino, 2-Brom-4-(2-sulfatoethylsulfonyl)-phenylamino, 2-Sulfo-4-(2-sulfatoethylsulfonyl)-phenylamino,
- 10 15 2-Sulfo-5-(2-sulfatoethylsulfonyl)-phenylamino, 2-Methoxy-5-(2-sulfatoethylsulfonyl)-phenylamino, 2,5-Dimethoxy-4-(2-sulfatoethylsulfonyl)-phenylamino, 2-Methoxy-5-methyl-4-(2-sulfatoethylsulfonyl)-phenylamino, 2-Methyl-4-(2-sulfatoethylsulfonyl)-phenylamino, 2-(Vinylsulfonyl)-phenylamino, 3-(Vinylsulfonyl)-phenylamino, 4-(Vinylsulfonyl)-phenylamino, N-Ethyl-3-(vinylsulfonyl)-phenylamino, N-Ethyl-4-(vinylsulfonyl)-phenylamino, 6-(2-Sulfatoethylsulfonyl)-naphth-2-ylamino, 8-(2-Sulfatoethylsulfonyl)-naphth-2-ylamino, 8-(2-Sulfatoethylsulfonyl)-6-sulfo-naphth-2-ylamino, 3-(2-Sulfatoethylsulfonyl)-ethylcarbamoyl)-phenylamino, 4-(2-(2-Sulfatoethylsulfonyl)-ethylcarbamoyl)-phenylamino, 3-(2-Vinylsulfonyl)-ethylcarbamoyl)-phenylamino,
- 20 25 30 4-(2-Vinylsulfonyl)-ethylcarbamoyl)-phenylamino, 4-(N-Methyl-2-(2-sulfatoethylsulfonyl)-ethylcarbamoyl)-phenylamino, 4-(N-Phenyl-2-(2-sulfatoethylsulfonyl)-ethylcarbamoyl)-phenylamino, 4-(3-(2-Sulfatoethylsulfonyl)-phenylcarbamoyl)-phenylamino, 4-(4-(2-Sulfatoethylsulfonyl)-phenylcarbamoyl)-phenylamino, 3-(3-(2-Sulfatoethylsulfonyl)-phenylcarbamoyl)-phenylamino, 3-(4-(2-Sulfatoethylsulfonyl)-phenylcarbamoyl)-phenylamino, 3-(2-Sulfatoethylsulfonyl)-propylamino, N-Methyl-N-(2-(2-sulfatoethylsulfonyl)-ethyl)-amino, N-Phenyl-N-(2-(2-sulfatoethylsulfonyl)-ethyl)-amino, N-Phenyl-N-(3-(2-sulfatoethylsulfonyl)-propyl)-amino.

Bevorzugt stehen die Gruppen Q¹ und Q² in der allgemeinen Formel (5) unabhängig voneinander für Fluor, Chlor, Cyanamido, Morpholino, 2-Sulfophenylamino, 3-Sulfophenylamino, 4-Sulfophenylamino, N-Methyl-2-sulfoethylamino, 3-Carboxypyridino, 4-Carboxypyridino, 3-Carbamoylpyridino, 4-

- 5 Carbamoylpyridino, 3-(2-Sulfatoethylsulfonyl)-phenylamino, 4-(2-Sulfatoethylsulfonyl)-phenylamino, 3-(Vinylsulfonyl)-phenylamino, 4-(Vinylsulfonyl)-phenylamino, 4-(3-(2-Sulfatoethylsulfonyl)-phenylcarbamoyl)-phenylamino, 4-(4-(2-Sulfatoethylsulfonyl)-phenylcarbamoyl)-phenylamino, 3-(3-(2-Sulfatoethylsulfonyl)-phenylcarbamoyl)-phenylamino, 3-(4-(2-Sulfatoethylsulfonyl)-phenylcarbamoyl)-phenylamino, N-Methyl-N-(2-(2-sulfatoethylsulfonyl)-ethyl)-amino, N-Phenyl-N-(2-(2-sulfatoethylsulfonyl)-ethyl)-amino.
- 10

Besonders bevorzugt stehen die Gruppen Q¹ und Q² in der allgemeinen Formel

- 15 (5) unabhängig voneinander für Fluor, Chlor, Cyanamido, Morpholino, 2-Sulfophenylamino, 3-Sulfophenylamino, 4-Sulfophenylamino, 3-(2-Sulfatoethylsulfonyl)-phenylamino, 4-(2-Sulfatoethylsulfonyl)-phenylamino, 3-(Vinylsulfonyl)-phenylamino, 4-(Vinylsulfonyl)-phenylamino, N-Methyl-N-(2-(2-sulfatoethylsulfonyl)-ethyl)-amino, N-Phenyl-N-(2-(2-sulfatoethylsulfonyl)-ethyl)-amino.
- 20

Beispiele für die Gruppe Z² sind 2,4-Difluor-pyrimidin-6-yl, 4,6-Difluor-pyrimidin-2-yl, 5-Chlor-2,4-difluor-pyrimidin-6-yl, 5-Chlor-4,6-difluor-pyrimidin-2-yl, 4,5-Difluor-pyrimidin-6-yl, 5-Chlor-4-fluor-pyrimidin-6-yl, 2,4,5-Trichlor-pyrimidin-6-yl, 4,5-

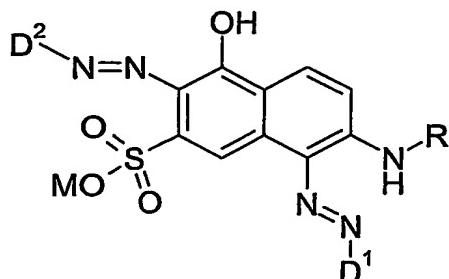
- 25 Dichlor-pyrimidin-6-yl, 2,4-Dichlor-pyrimidin-6-yl, 4-Fluor-pyrimidin-6-yl, 4-Chlor-pyrimidin-6-yl, oder eine Gruppe der allgemeinen Formel (5) mit den oben angegebenen Beispielen für Q¹ und Q² oder 2,3-Dichlorchinoxalin-6-carbonyl.

Bevorzugt bedeutet Z² 2,4-Difluor-pyrimidin-6-yl, 4,6-Difluor-pyrimidin-2-yl, 5-

- 30 Chlor-2,4-difluor-pyrimidin-6-yl, 5-Chlor-4,6-difluor-pyrimidin-2-yl oder eine Gruppe der allgemeinen Formel (5) mit den oben angegebenen bevorzugten Gruppen Q¹ und Q².

Besonders bevorzugt steht Z^2 für 2,4-Difluor-pyrimidin-6-yl, 5-Chlor-2,4-difluor-pyrimidin-6-yl oder für eine Gruppe der allgemeinen Formel (5) mit den oben angegebenen besonders bevorzugten Gruppen Q^1 und Q^2 .

5 Bevorzugte Farbstoffe entsprechen der allgemeinen Formel (la)



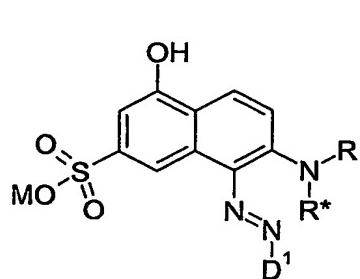
(la)

In der allgemeinen Formel (la) haben D^1 , D^2 , M und R die obengenannten

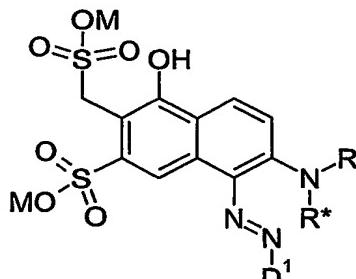
10 Bedeutungen.

Optional können die erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen außerdem einen oder mehrere Monoazofarbstoffe der allgemeinen Formeln (13), (14) oder (15) in einer Menge bis zu 10 Gew.-%, bevorzugt bis zu 5 Gew.-%, enthalten,

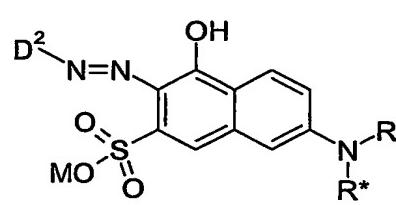
15



(13)



(14)



(15)

worin D^1 , D^2 , R, R^* und M die obengenannten Bedeutungen haben. Besonders

20 bevorzugt steht R^* für Wasserstoff.

Die erfindungsgemäßen Farbstoffe können als Präparation in fester oder in flüssiger (gelöster) Form vorliegen. In fester Form enthalten sie so weit erforderlich die bei wasserlöslichen und insbesondere faserreaktiven Farbstoffen

üblichen Elektrolytsalze, wie Natriumchlorid, Kaliumchlorid und Natriumsulfat, und können desweiteren die in Handelsfarbstoffen üblichen Hilfsmittel enthalten, wie Puffersubstanzen, die einen pH-Wert in wäßriger Lösung zwischen 3 und 7 einzustellen vermögen, wie Natriumacetat, Natriumcitrat, Natriumborat,

- 5 Natriumhydrogencarbonat, Natriumdihydrogenphosphat und Dinatriumhydrogenphosphat, außerdem Färbehilfsmittel, Entstaubungsmittel und geringe Mengen an Sikkativen; falls sie in flüssiger, wäßriger Lösung (einschließlich des Gehaltes von Verdickungsmitteln, wie sie bei Druckpasten üblich sind) vorliegen, können sie auch Substanzen enthalten, die die Haltbarkeit
10 dieser Präparationen gewährleisten, wie beispielsweise schimmelverhütende Mittel.

In fester Form liegen die erfindungsgemäßen Farbstoffe im allgemeinen als elektrolytsalzhaltige Pulver oder Granulate (im nachfolgenden allgemein als

- 15 Präparation bezeichnet) mit gegebenenfalls einem oder mehreren der obengenannten Hilfsmittel vor. In den Präparationen sind die Farbstoffe der allgemeinen Formel (I) zu 20 bis 90 Gew.-%, bezogen auf die enthaltene Präparation, enthalten. Die Puffersubstanzen liegen in der Regel in einer Gesamtmenge von bis zu 5 Gew.-%, bezogen auf die Präparation, vor.

- 20 Sofern die erfindungsgemäßen Farbstoffe in wäßriger Lösung vorliegen, so beträgt der Gesamtfarbstoffgehalt in diesen wäßrigen Lösungen bis zu etwa 50 Gew.-%, wie beispielsweise zwischen 5 und 50 Gew.-%., wobei der Elektrolytsalzgehalt in diesen wäßrigen Lösungen bevorzugt unterhalb 10 Gew.-%
25, bezogen auf die wäßrige Lösung, beträgt; die wäßrigen Lösungen (Flüssigpräparationen) können die erwähnten Puffersubstanzen in der Regel in einer Menge von bis zu 5 Gew.-%, bevorzugt bis zu 2 Gew.-%, enthalten.

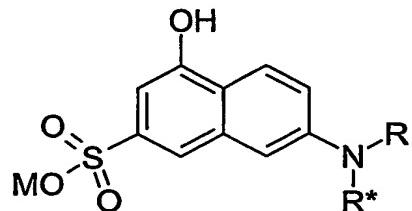
- Farbstoffe der allgemeinen Formeln (13), (14) und (15) werden teilweise während
30 der Synthese von Farbstoffen der allgemeinen Formel (I) gebildet.

Die erfindungsgemäßen Farbstoffe lassen sich beispielsweise herstellen, indem man ein Äquivalent eines Amins der allgemeinen Formel (16)

$D^1 - NH_2$ (16),

worin D^1 wie oben angegeben definiert ist, in üblicher Weise diazotiert und die erhaltene Diazoniumverbindung in erster Stufe mit einer wässrigen Lösung oder

- 5 Suspension eines Äquivalents einer Kupplungskomponente gemäß der allgemeinen Formel (17).



(17)

- 10 worin R, R* und M wie oben angegeben definiert sind, in saurem Medium zu einem Monoazofarbstoff gemäß der allgemeinen Formel (13) umsetzt und anschließend ein Äquivalent eines Amins der allgemeinen Formel (18)

$D^2 - NH_2$ (18),

15

worin D^2 wie oben angegeben definiert ist, in üblicher Weise diazotiert und die erhaltene Diazoniumverbindung in zweiter Stufe mit dem in erster Stufe erhaltenen Monoazofarbstoff der allgemeinen Formel (13) zum Disazofarbstoff der allgemeinen Formel (I) kuppelt.

20

Für den Fall, daß die Gruppen D^1 und D^2 gemäß der allgemeinen Formeln (I) die gleiche Bedeutung besitzen, kann die Herstellung erfolgen, indem man zwei Äquivalente eines Amins der allgemeinen Formel (16), worin D^1 wie oben angegeben definiert ist, in üblicher Weise diazotiert und zuerst in saurem Medium mit einem Äquivalent einer Kupplungskomponente der allgemeinen Formel (17) zu einem Monoazofarbstoff der allgemeinen Formel (13) umsetzt und anschließend durch Erhöhung des pH-Wertes die Zweitkupplung zum Disazofarbstoff der allgemeinen Formel (I), worin die Gruppen D^1 und D^2 gleiche Bedeutung besitzen, durchführt.

Die erfindungsgemäßen Farbstoffe der allgemeinen Formel (I) werden in an und für sich bekannter Weise durch Aussalzen beispielsweise mit Kochsalz oder Kaliumchlorid oder durch Sprühtrocknung bzw. Eindampfen isoliert.

- 5 Es können auch die bei der Synthese der Farbstoffe der allgemeinen Formel (I) anfallende Lösungen, ggf. nach Zusatz einer Puffersubstanz und ggf. nach Konzentrierung, direkt als Flüssigpräparationen der färberischen Verwendung zugeführt werden.
- 10 Farbstoffe der allgemeinen Formel (I), die neben β -Chloroethylsulfonyl oder β -Thiosulfatoethylsulfonyl oder β -Sulfatoethylsulfonyl-Gruppen auch Vinylsulfonylgruppen als reaktive Reste haben, können nicht nur ausgehend von entsprechend substituierten Vinylsulfonyl-Anilinen oder Naphthylaminen synthetisiert werden, sondern auch durch Umsetzung der Farbstoffe der allgemeinen Formel (I),
- 15 worin Z für β -Chloroethyl, β -Thiosulfatoethyl, oder β -Sulfatoethyl steht, mit einer für den gewünschten Anteil erforderlichen Menge an Alkali und Überführung der genannten β -substituierten Ethylsulfonylgruppen in Vinylsulfonylgruppen, erhalten werden. Diese Überführung erfolgt in einer dem Fachmann geläufigen Art und Weise.
- 20 Die erfindungsgemäßen Farbstoffe der allgemeinen Formel (I) besitzen wertvolle anwendungstechnische Eigenschaften. Sie werden zum Färben oder Bedrucken von hydroxy- und/oder carbonamidgruppenhaltigen Materialien, beispielsweise in Form von Flächengebilden, wie Papier und Leder oder von Folien, wie beispielsweise aus
- 25 Polyamid, oder in der Masse, wie beispielsweise von Polyamid und Polyurethan, insbesondere aber von diesen Materialien in Faserform verwendet. Auch können die bei der Synthese anfallenden Lösungen der erfindungsgemäßen Farbstoffe der allgemeinen Formel (I), gegebenenfalls nach Zusatz einer Puffersubstanz, gegebenenfalls auch nach Aufkonzentrieren oder Verdünnen, direkt als
- 30 Flüssigpräparation der färberischen Verwendung zugeführt werden.

Die vorliegende Erfindung betrifft somit auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Farbstoffe der allgemeinen Formel (I) zum Färben oder Bedrucken dieser Materialien bzw. Verfahren zum Färben oder Bedrucken solcher

Materialien in an und für sich üblichen Verfahrensweisen, bei welchen man die erfindungsgemäßen Farbstoffe als Farbmittel einsetzt. Bevorzugt kommen die Materialien in Form von Fasermaterialien zur Anwendung, insbesondere in Form von Textilfasern, wie Geweben oder Garnen, wie in Form von Strängen oder

5 Wickelkörpern.

Hydroxygruppenhaltige Materialien sind solche natürlichen oder synthetischen Ursprungs, wie beispielsweise Cellulosefasermaterialien oder deren Regeneratprodukte und Polyvinylalkohole. Cellulosefasermaterialien sind

10 vorzugsweise Baumwolle, aber auch andere Pflanzenfasern, wie Leinen, Hanf, Jute und Ramiefasern; regenerierte Cellulosefasern sind beispielsweise Zellwolle und Viskosekunstseide sowie chemisch modifizierte Cellulosefasern, wie aminierte Cellulosefasern oder Fasern, wie sie beispielsweise in WO 96/37641 und WO 96/37642 sowie in EP-A-0 538 785 und EP-A-0 692 559 beschrieben sind.

15

Carbonamidgruppenhaltige Materialien sind beispielsweise synthetische und natürliche Polyamide und Polyurethane, insbesondere in Form von Fasern, beispielsweise Wolle und andere Tierhaare, Seide, Leder, Polyamid-6,6, Polyamid-6, Polyamid-11 und Polyamid-4.

20

Die erfindungsgemäßen Farbstoffe der allgemeinen Formel (I) lassen sich auf den genannten Substraten, insbesondere auf den genannten Fasermaterialien, nach den für wasserlösliche, insbesondere nach den für faserreaktive Farbstoffe bekannten Anwendungstechniken applizieren und fixieren. So erhält man mit ihnen auf

25 Cellulosefasern nach den Ausziehverfahren sowohl aus kurzer als auch aus langer Flotte, beispielsweise im Verhältnis Ware zu Flotte von 1 : 5 bis 1 : 100, bevorzugt 1 : 6 bis 1 : 30, unter Verwendung von verschiedensten säurebindenden Mitteln und gegebenenfalls neutralen Salzen soweit erforderlich, wie Natriumchlorid oder Natriumsulfat, Färbungen mit sehr guten Farbausbeuten. Man färbt bevorzugt in
30 wäßrigem Bad bei Temperaturen zwischen 40 und 105°C, gegebenenfalls bei einer Temperatur bis zu 130°C unter Druck, bevorzugt jedoch bei 30 bis 95°C, insbesondere 45 bis 65°C, und gegebenenfalls in Gegenwart von üblichen Färbereihilfsmitteln. Man kann dabei so vorgehen, daß man das Material in das warme Bad einbringt und dieses allmählich auf die gewünschte Färbetemperatur

erwärmt und den Färbeprozess bei dieser Temperatur zu Ende führt. Die das Ausziehen der Farbstoffe beschleunigenden Neutralsalze können dem Bade gewünschtenfalls auch erst nach Erreichen der eigentlichen Färbetemperatur zugesetzt werden.

- 5 Nach den Klotzverfahren werden auf Cellulosefasern ebenfalls ausgezeichnete Farbausbeuten und ein sehr guter Farbaufbau erhalten, wobei durch Verweilen bei Raumtemperatur oder erhöhter Temperatur, beispielsweise bis zu etwa 60°C, oder in kontinuierlicher Färbeweise, beispielsweise mittels eines Pad-Dry-Pad-Steam-
- 10 Verfahrens, durch Dämpfen oder mit Trockenhitze in üblicher Weise fixiert werden kann.
- Ebenfalls nach den üblichen Druckverfahren für Cellulosefasern, die einphasig, beispielsweise durch Bedrucken mit einer Natriumbicarbonat oder ein anderes
- 15 säurebindendes Mittel enthaltenden Druckpaste und anschließendes Dämpfen bei 100 bis 103°C, oder zweiphasig, beispielsweise durch Bedrucken mit neutraler oder schwach saurer Druckfarbe und anschließendem Fixieren entweder durch Hindurchführen durch ein heißes elektrolythaltiges alkalisches Bad oder durch Überklotzen mit einer alkalischen elektrolythaltigen Klotzflotte und anschließendem
- 20 Verweilen oder Dämpfen oder Behandlung mit Trockenhitze des alkalisch überklotzten Materials, durchgeführt werden können, erhält man farbstarke Drucke mit gutem Stand der Konturen und einem klaren Weißfond. Der Ausfall der Drucke ist von wechselnden Fixierbedingungen nur wenig abhängig.
- 25 Bei der Fixierung mittels Trockenhitze nach den üblichen Thermo fixierverfahren verwendet man Heißluft von 120 bis 200°C. Neben dem üblichen Wasserdampf von 101 bis 103°C kann auch überhitzter Dampf und Druckdampf von Temperaturen bis zu 160°C eingesetzt werden.
- 30 Die säurebindenden und die Fixierung der erfindungsgemäßen Farbstoffe der allgemeinen Formel (I) auf den Cellulosefasern bewirkenden Mittel sind beispielsweise wasserlösliche basische Salze der Alkalimetalle und ebenfalls Erdalkalimetalle von anorganischen oder organischen Säuren oder Verbindungen, die in der Hitze Alkali freisetzen, des weiteren Alkalisilicate. Insbesondere sind die

Alkalimetallhydroxide und Alkalimetallsalze von schwachen bis mittelstarken anorganischen oder organischen Säuren zu nennen, wobei von den Alkaliverbindungen vorzugsweise die Natrium- und Kaliumverbindungen gemeint sind. Solche säurebindenden Mittel sind beispielsweise Natriumhydroxid,

- 5 Kaliumhydroxid, Natriumcarbonat, Natriumbicarbonat, Kaliumcarbonat, Natriumformiat, Natriumdihydrogenphosphat, Dinatriumhydrogenphosphat, Natriumtrichloracetat, Trinatriumphosphat oder Wasserglas oder Mischungen derselben, wie beispielsweise Mischungen aus Natronlauge und Wasserglas.

10 Die erfindungsgemäßen Farbstoffe der allgemeinen Formel (I) zeichnen sich auf den Cellulosefasermaterialien bei Anwendung in den Färbe- und Druckverfahren durch eine hervorragende Farbstärke aus, die teilweise auch in Gegenwart keiner oder nur sehr geringer Alkali- oder Erdalkaliverbindungen erreicht werden kann. In diesen speziellen Fällen benötigt man beispielsweise für eine geringe Farbtiefe kein

- 15 Elektrolytsalz, für eine mittlere Farbtiefe nicht mehr als 5g/l an Elektrolytsalz und für große Farbtiefen nicht mehr als 10 g/l an Elektrolytsalz.

Eine geringe Farbtiefe bezeichnet hierbei den Einsatz von 2 Gew.-% Farbstoff bezogen auf das zu färbende Substrat, eine mittlere Farbtiefe bezeichnet den Einsatz von 2 bis 4 Gew.-% Farbstoff bezogen auf das zu färbende Substrat und

- 20 eine große Farbtiefe bezeichnet den Einsatz von 4 bis 10-Gew.-% Farbstoff bezogen auf das zu färbende Substrat.

Die mit den erfindungsgemäßen Farbstoffen der allgemeinen Formel (I) erhältlichen Färbungen und Drucke besitzen klare Nuancen; insbesondere weisen die Färbungen

- 25 und Drucke auf Cellulosefasermaterialien eine gute Lichtechnik und insbesondere gute Naßechtheiten, wie Wasch-, Walk-, Wasser-, Seewasser-, Überfärbe- und saure sowie alkalische Schweißechtheiten, des Weiteren eine gute Plissierechtheit, Bügelechtheit und Reibechtheit auf. Weiterhin zeigen die Cellulosefärbungen nach der üblichen Nachbehandlung durch Spülen zur Entfernung von nicht fixierten 30 Farbstoffanteilen ausgezeichnete Naßechtheiten, zumal sich nicht fixierte Farbstoffanteile wegen ihrer guten Kaltwasserlöslichkeit leicht auswaschen lassen.

Des Weiteren können die erfindungsgemäßen Farbstoffe der allgemeinen Formel (I) auch für das faserreaktive Färben von Wolle Verwendung finden. Auch lässt sich

filzfrei oder filzarm ausgerüstete Wolle (vgl. beispielsweise H. Rath, Lehrbuch der Textilchemie, Springer-Verlag, 3. Auflage (1972), S. 295-299, insbesondere die Ausrüstung nach dem sogenannten Hercosett-Verfahren (S. 298); J. Soc. Dyers and Colorists 1972, 93-99, und 1975, 33-44) mit sehr guten Echtheitseigenschaften

- 5 färben. Das Verfahren des Färbens auf Wolle erfolgt hierbei in üblicher und bekannter Färbeweise aus saurem Milieu. So kann man beispielsweise dem Färbebad Essigsäure und/oder Ammoniumsulfat oder Essigsäure und Ammoniumacetat oder Natriumacetat zufügen, um den gewünschten pH-Wert zu erhalten. Um eine brauchbare Egalität der Färbung zu erreichen, empfiehlt sich ein
10 Zusatz an üblichen Egalisierhilfsmitteln, wie beispielsweise auf Basis eines Umsetzungsproduktes von Cyanurchlorid mit der dreifach molaren Menge einer Aminobenzolsulfonsäure und/oder einer Aminonaphthalinsulfonsäure oder auf Basis eines Umsetzungsproduktes von beispielsweise Stearylamin mit Ethylenoxid. So werden beispielsweise die erfindungsgemäßen Farbstoffe der allgemeinen Formel (I)
15 bevorzugt zunächst aus dem Färbebad mit einem pH von etwa 3,5 bis 5,5 unter Kontrolle des pH-Wertes dem Ausziehprozeß unterworfen und der pH-Wert sodann, gegen Ende der Färbezeit, in den neutralen und gegebenenfalls schwach alkalischen Bereich bis zu einem pH-Wert von 8,5 verschoben, um besonders zur Erzielung von hohen Farbtiefen die volle reaktive Bindung zwischen den Farbstoffen und der Faser
20 herbeizuführen. Gleichzeitig wird der nicht reaktiv gebundene Farbstoffanteil abgelöst.

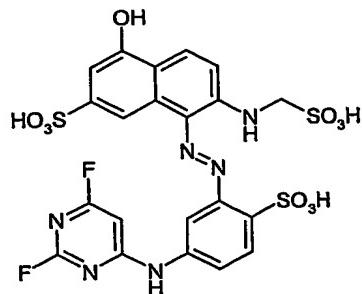
Die hier beschriebene Verfahrensweise gilt auch zur Herstellung von Färbungen auf Fasermaterialien aus anderen natürlichen Polyamiden oder aus synthetischen Polyamiden und Polyurethanen. In der Regel wird das zu färbende Material bei einer
25 Temperatur von etwa 40°C in das Bad eingebracht, dort einige Zeit darin bewegt, das Färbebad dann auf den gewünschten schwach sauren, vorzugsweise schwach essigsäuren, pH-Wert nachgestellt und die eigentliche Färbung bei einer Temperatur zwischen 60 und 98°C durchgeführt. Die Färbungen können aber auch bei Siedetemperatur oder in geschlossenen Färbeapparaturen bei Temperaturen bis zu
30 106°C ausgeführt werden. Da die Wasserlöslichkeit der erfindungsgemäßen Farbstoffe der allgemeinen Formel (I) sehr gut ist, lassen sie sich auch mit Vorteil bei üblichen kontinuierlichen Färbeverfahren einsetzen. Die Farbstärke der erfindungsgemäßen Farbstoffe ist sehr hoch.

Die erfindungsgemäßen Farbstoffe der allgemeinen Formel (I) liefern auf den genannten Materialien, bevorzugt Fasermaterialien, scharlachrote bis braunrote Färbungen mit sehr guten Echtheitseigenschaften.

- 5 Die nachstehenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung. Die Teile sind Gewichtsteile, die Prozentangaben stellen Gewichtsprozente dar, sofern nicht anders vermerkt. Gewichtsteile beziehen sich zu Volumenteilen wie Kilogramm zu Liter. Die in den Beispielen formelmäßig beschriebenen Verbindungen sind in Form der freien Säuren geschrieben, im allgemeinen werden sie in Form ihrer Salze, vorzugsweise
- 10 Natrium- oder Kaliumsalze, hergestellt und isoliert und in Form ihrer Salze zum Färben verwendet werden. Die in den nachfolgenden Beispielen, insbesondere Tabellenbeispielen, genannten Ausgangsverbindungen können in Form der freien Säure oder ebenso in Form ihrer Salze, vorzugsweise Alkalimetallsalze, wie Natrium- oder Kaliumsalze, in die Synthese eingesetzt werden. Die angegebenen UV/Vis
- 15 Absorptionsmaxima wurden in Wasser als Lösungsmittel bestimmt.

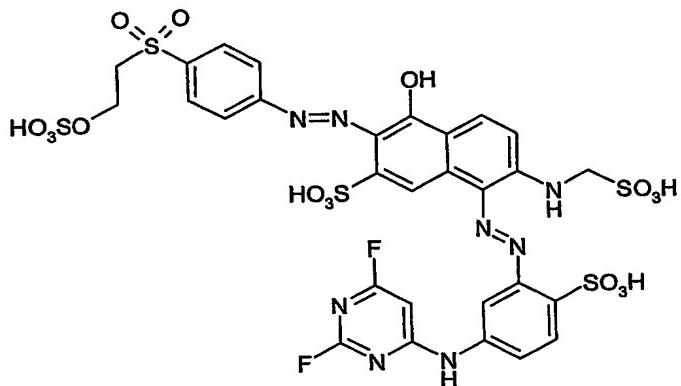
Beispiel 1

- a) 302 Teile des durch Kondensation von 134 Teilen 2,4,6 –Trifluor-pyrimidin mit 188 Teilen 2,4-Diaminobenzolsulfonsäure erhaltenen Produkts werden in 2500 Teilen 20 Eiswasser und 350 Teilen 30%-iger Salzsäure suspendiert und durch Zutropfen von 175 Teilen 40%-iger Natriumnitritlösung bei 5°C diazotiert. Nach Entfernung des Nitritüberschusses mit Amidoschwefelsäure gibt man hierzu 333 Teile 4-Hydroxy-7-(sulfomethyl-amino)-naphthalin-2-sulfonsäure, die durch Umsetzung von 239 Teilen 25 7-Amino-4-hydroxy-naphthalin-2-sulfonsäure mit 147 Teilen Formaldehydnatriumbisulfit in wässrigem Medium bei pH 5,5 - 6 und 40 - 50°C hergestellt wurde, und kuppelt bei 5 - 10°C und einem pH-Wert kleiner 1,5 zu einem rotorangefarbenen Monoazofarbstoff der Formel (13-1).



(13-1)

- b) In einem zweiten, separaten Reaktionsgefäß werden 281 Teile 4-(β -Sulfatoethylsulfonyl)-anilin in 700 Teilen Eiswasser und 180 Teilen 30%-iger Salzsäure suspendiert und durch Zutropfen von 174 Teilen 40%-iger
- 5 Natriumnitritlösung diazotiert. Anschließend wird der Nitritüberschuß mit Amidosulfonsäurelösung entfernt und die erhaltene Diazo-Suspension nach beendeter erster Kupplung zur Lösung des Monoazofarbstoffs (13-1) aus a) gepumpt, wobei gleichzeitig unterhalb 25°C mit Natriumcarbonat pH 5 – 6 eingestellt und gehalten wird.
- 10 Der nach beendeter zweiter Kupplungsreaktion entstandene scharlachrote Disazofarbstoff der Formel (I-1) kann durch Sprühtrocknung bzw. Eindampfen im Vakuum oder durch Aussalzen mit Natrium- oder Kaliumchlorid isoliert werden. Alternativ kann die erhaltene Farbstofflösung auch durch Zusatz eines Phosphat-Puffers bei pH 5,5 – 6 gepuffert und durch weitere Verdünnung bzw. Konzentration als Flüssigmarke bestimmter Stärke eingestellt werden.
- 15 Der erhaltene, erfundungsgemäße Farbstoff färbt Baumwolle in scharlachroten Tönen mit guten Allgemeinechtheiten.

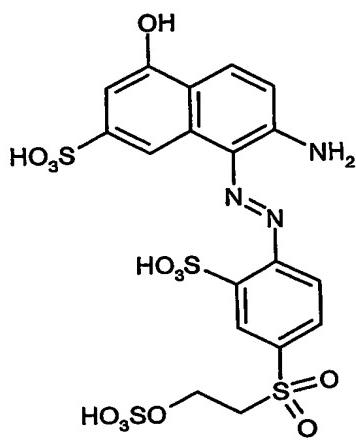


20

(I-1), $\lambda_{\text{max.}}: 496 \text{ nm}$ **Beispiel 2**

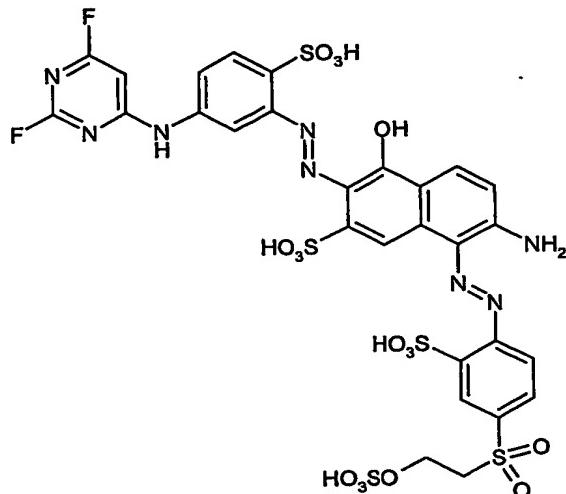
- a) 361 Teile 2-Amino-5-(β -sulfatoethylsulfonyl)-benzolsulfonsäure werden in einer Mischung aus 1500 Teilen Wasser und 300 Teilen konz. Schwefelsäure suspendiert
- 25 und durch Zutropfen von 175 Teilen 40%-iger Natriumnitritlösung bei 10°C diazotiert. Nach Entfernung des Nitritüberschusses mit Amidoschwefelsäure gibt man hierzu 239 Teile 7-Amino-4-hydroxy-naphthalin-2-sulfonsäure in Form einer wässrigen

Lösung (pH 6,5 – 7) und kuppelt bei 5 - 10°C und einem pH-Wert kleiner 1,3 zu einem roten Monoazofarbstoff der Formel (13-2).



(13-2)

- 5 b) In einem zweiten, separaten Reaktionsgefäß werden 302 Teile des durch Kondensation von 134 Teilen 2,4,6 –Trifluor-pyrimidin mit 188 Teilen 2,4-Diaminobenzolsulfonsäure erhaltenen Produkts in 3000 Teilen Wasser suspendiert und mit 175 Teilen 40%-iger Natriumnitritlösung versetzt. Diese Mischung tropft man
- 10 zu einer Vorlage aus 1000 Teilen Eis und 330 Teilen 30%-iger Salzsäure und röhrt bis zur vollständigen Diazotierung bei 10°C nach. Anschließend wird der Nitritüberschuß mit Amidosulfonsäurelösung entfernt und die erhaltene Diazo-Suspension nach beendeter erster Kupplung zur Lösung des Monoazofarbstoffs (13-2) aus a) gepumpt, wobei gleichzeitig unterhalb 25°C mit Natriumcarbonat
- 15 pH 5 – 6 eingestellt und gehalten wird.
- Der nach beendeter zweiter Kupplungsreaktion entstandene scharlachrote Disazofarbstoff der Formel (I-2) kann, ggf. nach Entsalzung der Reaktionslösung, durch Eindampfen im Vakuum isoliert werden.
- Der erhaltene, erfindungsgemäße Farbstoff färbt Baumwolle in scharlachroten
- 20 Tönen mit guten Allgemeinechtheiten.



(I-2),

 $\lambda_{\text{max.}}: 503 \text{ nm}$

5

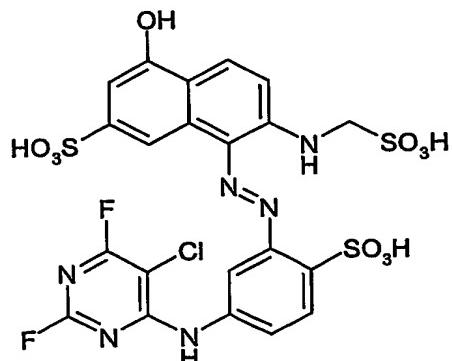
Beispiel 3

336,5 Teile des durch Kondensation von 168,5 Teilen 5-Chlor-2,4,6-trifluor-pyrimidin mit 188 Teilen 2,4-Diaminobenzolsulfonsäure erhaltenen Produkts werden analog

Beispiel 1a) bzw. 2b) diazotiert und nach Entfernung des Nitritüberschusses mit

- 10 Amidoschwefelsäure mit 166,5 Teilen 4-Hydroxy-7-(sulfomethyl-amino)-naphthalin-2-sulfonsäure, die durch Umsetzung von 119,5 Teilen 7-Amino-4-hydroxy-naphthalin-2-sulfonsäure mit 74 Teilen Formaldehydnatriumbisulfit in wässrigem Medium bei pH 5,5 - 6 und 40 - 50°C hergestellt wurden, versetzt und in erster Stufe bei 5 - 10°C und einem pH-Wert kleiner 1,5 zu einem rotorangefarbenen Monoazofarbstoff der Formel

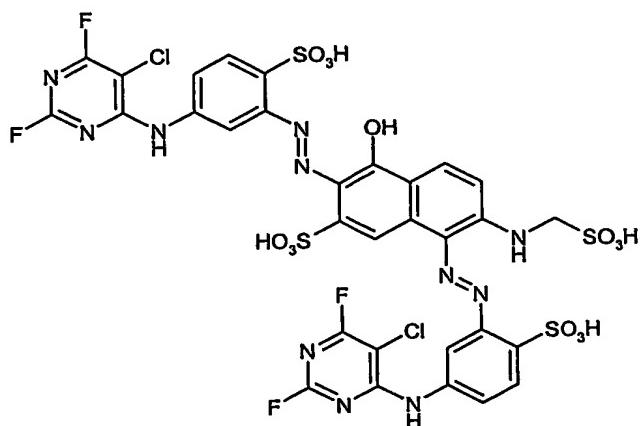
15 (13-3) gekuppelt.



(13-3)

Nach beendeter erster Kupplung zum Monoazofarbstoff (13-3) wird unterhalb 25°C mit Natriumcarbonat pH 5 – 6 eingestellt und bis zur beendeten zweiten Kupplungsreaktion gehalten. Der so entstandene scharlachrote Disazofarbstoff der Formel (I-3) kann durch Eindampfen im Vakuum isoliert werden.

- 5 Der erhaltene, erfindungsgemäße Farbstoff färbt Baumwolle in scharlachroten Tönen mit guten Allgemeinechtheiten.



(I-3),

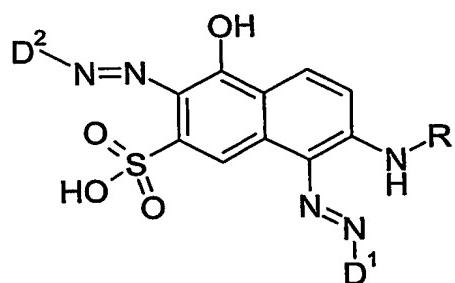
 $\lambda_{\max} : 497 \text{ nm}$

10

Beispiele 4 bis 70

Die nachfolgenden Tabellenbeispiele beschreiben weitere erfindungsgemäße Farbstoffe der allgemeinen Formel (Iaa). Die Farbstoffe liefern nach den für Reaktivfarbstoffen üblichen Färbemethoden, beispielsweise auf Baumwolle,

- 15 scharlachrote bis braunrote Färbungen mit guten Allgemeinechtheiten.



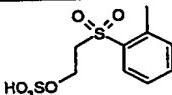
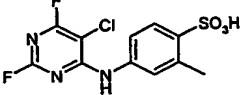
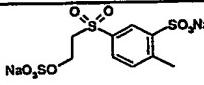
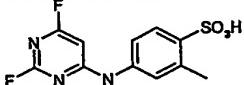
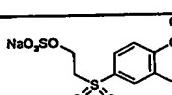
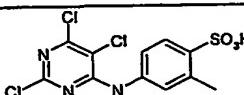
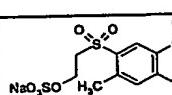
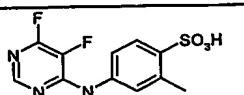
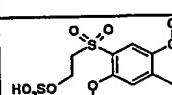
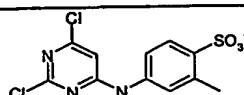
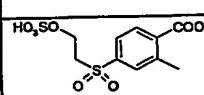
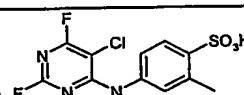
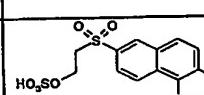
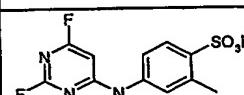
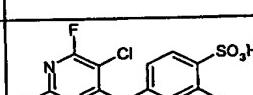
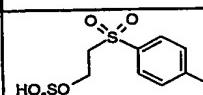
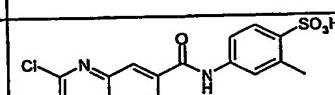
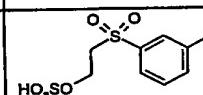
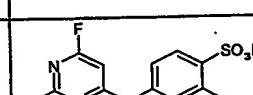
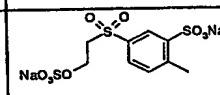
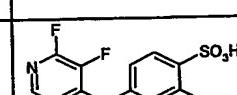
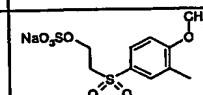
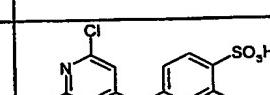
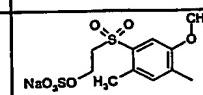
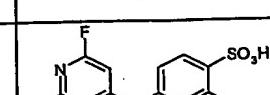
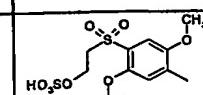
(Iaa)

20

Farbstoffe gemäß Beispiel 1 oder 2

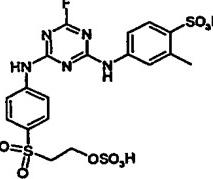
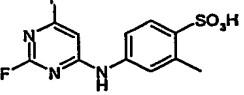
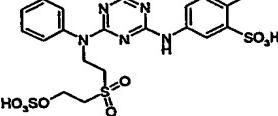
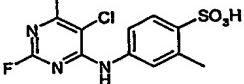
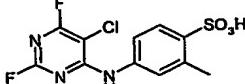
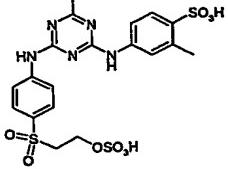
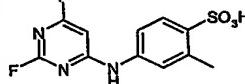
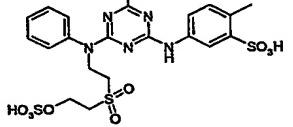
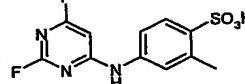
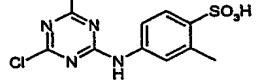
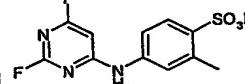
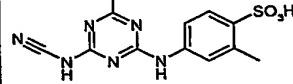
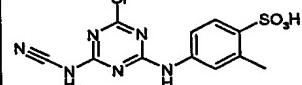
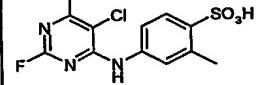
Beispiel	D ¹	D ²	R
4			CH ₂ -SO ₃ H
5			CH ₂ -SO ₃ H
6			CH ₂ -SO ₃ H
7			H
8			H
9			H
10			CH ₂ -SO ₃ H
11			H
12			CH ₂ -SO ₃ H
13			CH ₂ -SO ₃ H
14			H
15			CH ₂ -SO ₃ H

Beispiel	D ¹	D ²	R
16			CH ₂ -SO ₃ H
17			CH ₂ -SO ₃ H
18			CH ₂ -SO ₃ H
19			CH ₂ -SO ₃ H
20			H
21			H
22			CH ₂ -SO ₃ H
23			CH ₂ -SO ₃ H
24			H
25			H
26			CH ₂ -SO ₃ H
27			H

Beispiel	D ¹	D ²	R
28			H
29			CH ₂ -SO ₃ H
30			H
31			CH ₂ -SO ₃ H
32			CH ₂ -SO ₃ H
33			CH ₂ -SO ₃ H
34			CH ₂ -SO ₃ H
35			CH ₂ -SO ₃ H
36			CH ₂ -SO ₃ H
37			H
38			H
39			CH ₂ -SO ₃ H
40			CH ₂ -SO ₃ H

Beispiel	D ¹	D ²	R
41			CH ₂ -SO ₃ H
42			CH ₂ -SO ₃ H
43			CH ₂ -SO ₃ H
44			CH ₂ -SO ₃ H
45			H
46			H
47			CH ₂ -SO ₃ H
48			H
49			CH ₂ -SO ₃ H
50			H
51			CH ₂ -SO ₃ H

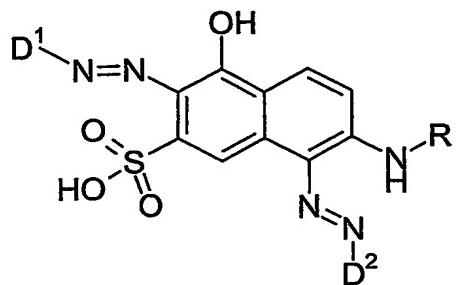
Beispiel	D ¹	D ²	R
52			CH ₂ -SO ₃ H
53			H
54			H
55			H
56			H
57			CH ₂ -SO ₃ H
58			CH ₂ -SO ₃ H
59			H
60			CH ₂ -SO ₃ H
61			CH ₂ -SO ₃ H
62			CH ₂ -SO ₃ H
63			H

Beispiel	D ¹	D ²	R
64			H
65			CH ₂ -SO ₃ H
66			CH ₂ -SO ₃ H
67			H
68			CH ₂ -SO ₃ H
69			H
70			CH ₂ -SO ₃ H

Beispiele 71 bis 82

Die nachfolgenden Tabellenbeispiele beschreiben weitere erfindungsgemäße

- 5 Farbstoffe der allgemeinen Formel (lab). Die Farbstoffe liefern nach den für Reaktivfarbstoffen üblichen Färbemethoden, beispielsweise auf Baumwolle, scharlachrote bis braunrote Färbungen mit guten Allgemeinechtheiten.

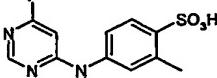
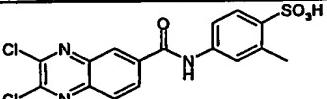
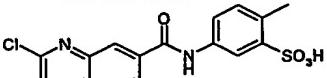


(lab)

Farbstoffe gemäß Beispiel 3:

5

Beispiel	D^1 gleich D^2	R
71		CH_2-SO_3H
72		H
73		CH_2-SO_3H
74		CH_2-SO_3H
75		H
76		CH_2-SO_3H
77		H
78		CH_2-SO_3H
79		H

Beispiel	D ¹ gleich D ²	R
80		H
81		CH ₂ -SO ₃ H
82		H

Anwendungsbeispiel 1

2 Teile eines gemäß Beispiel 1 - 3 erhaltenen Farbstoffs und 50 Teile Natriumchlorid werden in 999 Teilen Wasser gelöst und 5 Teile Natriumcarbonat, 0,7 Teile

- 5 Natriumhydroxyd (in Form einer 32,5%-igen wässrigen Lösung) und gegebenenfalls 1 Teil eines Benetzungsmittels zugesetzt. In dieses Färbebad gibt man 100 g eines Baumwollgewebes. Die Temperatur des Färbebades wird zunächst 10 Minuten bei 25°C gehalten, dann in 30 Minuten auf Endtemperatur (40-80°C) erhöht und diese Temperatur weitere 60-90 Minuten gehalten. Danach wird die gefärbte Ware
- 10 zunächst 2 Minuten mit Trinkwasser und anschließend 5 Minuten mit E-Wasser gespült. Man neutralisiert die gefärbte Ware bei 40°C in 1000 Teilen einer wässrigen Lösung, die 1 Teil einer 50%igen Essigsäure enthält, während 10 Minuten. Mit E-Wasser wird bei 70°C nachgespült und dann 15 Minuten mit einem Waschmittel kochend geseift, nochmals gespült und getrocknet. Man erhält eine farbstarke
- 15 scharlachrote bis braunrote Färbung mit sehr guten Echtheitseigenschaften.

Anwendungsbeispiel 2

- 2 Teile eines gemäß Beispiel 3, 43, 44, 47, 48 oder 68 erhaltenen Farbstoffs werden in 999 Teilen Wasser gelöst und 5 Teile Natriumcarbonat, 0,7 Teile Natriumhydroxyd (in Form einer 32,5%-igen wässrigen Lösung) und gegebenenfalls 1 Teil eines Benetzungsmittels zugesetzt. In dieses Färbebad gibt man 100 g eines Baumwollgewebes. Die weitere Bearbeitung erfolgt wie in Anwendungsbeispiel 1 angegeben. Man erhält eine farbstarke scharlachrote bis braunrote Färbung mit sehr guten Echtheitseigenschaften.

Anwendungsbeispiel 3

- 4 Teile eines gemäß Beispiel 3, 43, 44, 47, 48 oder 68 erhaltenen Farbstoffs und 5 Teile Natriumchlorid werden in 999 Teilen Wasser gelöst, 7 Teile Natriumcarbonat, 5 0,7 Teile Natriumhydroxyd (in Form einer 32,5%-igen wässrigen Lösung) und gegebenenfalls 1 Teil eines Benetzungsmittels zugesetzt. In dieses Färbebad gibt man 100 g eines Baumwollgewebes. Die weitere Bearbeitung erfolgt wie in Anwendungsbeispiel 1 angegeben. Man erhält eine farbstarke scharlachrote bis braunrote Färbung mit sehr guten Echtheitseigenschaften.

10

Anwendungsbeispiel 4

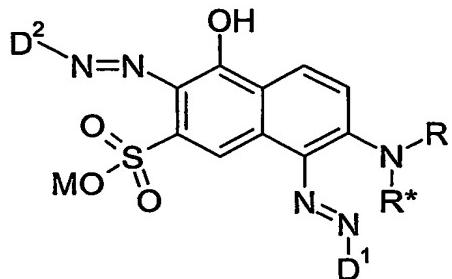
- 8 Teile eines gemäß Beispiel 3, 43, 44, 47, 48 oder 68 erhaltenen Farbstoffs und 10 Teile Natriumchlorid werden in 997 Teilen Wasser gelöst, 10 Teile Natriumcarbonat, 15 1,3 Teile Natriumhydroxyd (in Form einer 32,5%-igen wässrigen Lösung) und gegebenenfalls 1 Teil eines Benetzungsmittels zugesetzt. In dieses Färbebad gibt man 100 g eines Baumwollgewebes. Die weitere Bearbeitung erfolgt wie in Anwendungsbeispiel 1 angegeben. Man erhält eine scharlachrote bis braunrote Färbung mit sehr guten Echtheitseigenschaften.

20

Patentansprüche

1. Reaktivfarbstoffe gemäß der nachstehend angegebenen und definierten allgemeinen Formel (I),

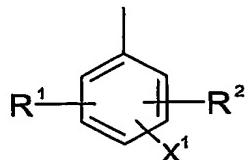
5



(I)

worin

10 D¹ und D² unabhängig voneinander eine Gruppe der allgemeinen Formel (1)



(1)

bedeuten, worin

R¹ und R² unabhängig voneinander Wasserstoff, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-

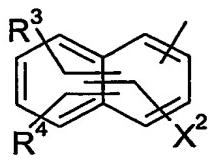
15 Alkoxy, Hydroxy, Sulfo, Carboxy, Cyano, Nitro, Amido, Ureido oder Halogen sind und

X¹ für Wasserstoff oder eine Gruppe der Formel -SO₂-Z steht, wobeiZ -CH=CH₂, -CH₂CH₂Z¹ oder Hydroxy bedeutet,

20 worin

Z¹ Hydroxy oder eine unter Alkaliwirkung abspaltbare Gruppe ist; oderD¹ und D² bedeuten unabhängig voneinander eine Naphthylgruppe der

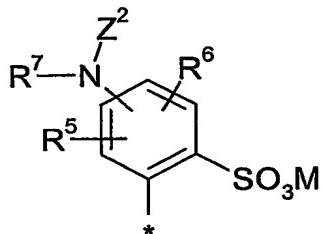
25 allgemeinen Formel (2)



(2)

worin

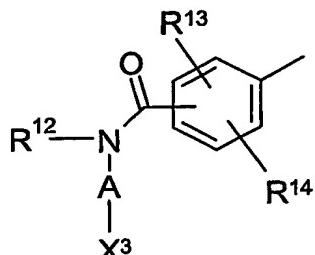
- 5 R^3 und R^4 unabhängig voneinander Wasserstoff, (C_1 - C_4)-Alkyl, (C_1 - C_4)-Alkoxy, Hydroxy, Sulfo, Carboxy, Cyano, Nitro, Amido, Ureido oder Halogen sind; und
- X^2 eine der Bedeutungen von X^1 hat; oder

D¹ und D² sind unabhängig voneinander eine Gruppe der allgemeinen Formel (3)

(3)

worin

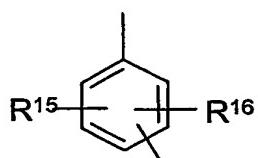
- 10 R^5 und R^6 unabhängig voneinander eine der Bedeutungen von R^1 und R^2 haben;
- 15 R^7 ist Wasserstoff, (C_1 - C_4)-Alkyl, unsubstituiertes oder durch (C_1 - C_4)-Alkyl, (C_1 - C_4)-Alkoxy, Sulfo, Halogen oder Carboxy substituiertes Phenyl; und
- Z^2 ist ein heterocyclischer reaktiver Rest; oder
- 20 D¹ und D² stehen unabhängig voneinander für eine Gruppe der allgemeinen Formel (9)



(9)

worin

- R¹² Wasserstoff, (C₁-C₄)-Alkyl, Aryl oder ein substituierter Arylrest ist;
 5 R¹³ und R¹⁴ unabhängig voneinander Wasserstoff, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, Hydroxy, Sulfo, Carboxy, Cyano, Nitro, Amido, Ureido oder Halogen sind; und
 A eine Phenylengruppe der allgemeinen Formel (10) ist



(10)

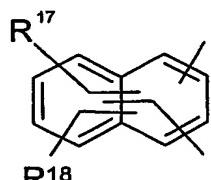
10

worin

- R¹⁵ und R¹⁶ unabhängig voneinander Wasserstoff, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, Hydroxy, Sulfo, Carboxy, Cyano, Nitro, Amido, Ureido oder Halogen bedeuten; oder

15

eine Naphthylengruppe der allgemeinen Formel (11)



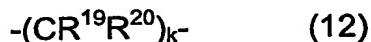
(11)

20

worin

- R¹⁷ und R¹⁸ unabhängig voneinander Wasserstoff, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, Hydroxy, Sulfo, Carboxy, Cyano, Nitro, Amido, Ureido oder Halogen bedeuten; oder

eine Polymethylengruppe der allgemeinen Formel (12)



5 worin

k eine ganze Zahl größer 1 ist und

R¹⁹ und R²⁰ unabhängig voneinander Wasserstoff, (C₁-C₄)-

Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, Hydroxy, Cyano, Amido,

Halogen oder Aryl sind; und

10 X^3 eine der Bedeutungen von X^1 hat; und

R, R* unabhängig voneinander Wasserstoff, (C₁-C₄)-Alkyl oder Sulfomethyl sind;

und

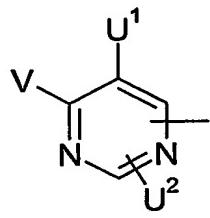
M Wasserstoff, ein Alkalimetall oder ein Äquivalent eines Erdalkalimetalls

15 bedeutet,

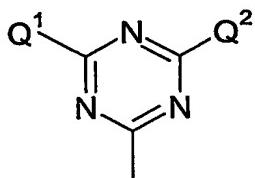
mit der Maßgabe, dass die Farbstoffe der allgemeinen Formeln (I) mindestens eine faserreaktive heterocyclische Gruppe der allgemeinen Formel enthalten.

2. Reaktivfarbstoffe gemäß Anspruch 1, worin Z² für eine Gruppe der

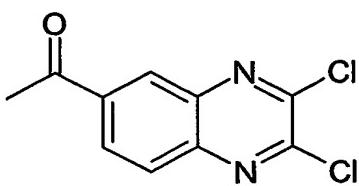
20 allgemeinen Formel (4) oder (5) oder (6) steht,



(4)



(5)



(6)

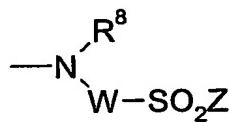
worin

25 V Fluor oder Chlor bedeutet;

U^1 , U^2 unabhängig voneinander Fluor, Chlor oder Wasserstoff sind;
und

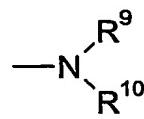
Q¹, Q² unabhängig voneinander Chlor, Fluor, Cyanamido, Hydroxy, (C₁-C₆)-Alkoxy, Phenoxy, Sulfophenoxy, Mercapto, (C₁-C₆)-Alkylmercapto, Pyridino, Carboxypyridino, Carbamoylpyridino

oder eine Gruppe der allgemeinen Formel (7) oder (8)
bedeuten



5

(7)



(8)

worin

10

R^8 Wasserstoff oder ($\text{C}_1\text{-C}_6$)-Alkyl, Sulfo-($\text{C}_1\text{-C}_6$)-Alkyl,
oder Phenyl ist, das unsubstituiert oder durch ($\text{C}_1\text{-C}_4$)-
Alkyl, ($\text{C}_1\text{-C}_4$)-Alkoxy, Sulfo, Halogen, Carboxy,
Acetamido, Ureido substituiert ist;

15

R^9 und R^{10} haben unabhängig voneinander eine der
Bedeutungen von R^8 , oder bilden ein cyclisches
Ringsystem der Formel $-(\text{CH}_2)_j-$ wobei j 4 oder 5
bedeutet, oder alternativ $-(\text{CH}_2)_2\text{E}-(\text{CH}_2)_2-$, wobei E

20

Sauerstoff, Schwefel, Sulfo, - NR^{11} mit $\text{R}^{11} = (\text{C}_1\text{-C}_6)$ -
Alkyl ist;

25

W ist Phenylen, das unsubstituiert oder substituiert ist
durch 1 oder 2 Substituenten, wie ($\text{C}_1\text{-C}_4$)-Alkyl, ($\text{C}_1\text{-C}_4$)-Alkoxy, Carboxy, Sulfo, Chlor, Brom, oder ist ($\text{C}_1\text{-C}_4$)-Alkylen-Arylen oder ($\text{C}_2\text{-C}_6$)-Alkylen, das
unterbrochen sein kann durch Sauerstoff, Schwefel,
Sulfo, Amino, Carbonyl, Carbonamido, oder ist
Phenylen-CONH-Phenylen, das unsubstituiert oder
durch ($\text{C}_1\text{-C}_4$)-Alkyl, ($\text{C}_1\text{-C}_4$)-Alkoxy, Hydroxy, Sulfo,
Carboxy, Amido, Ureido oder Halogen substituiert ist,
oder ist Naphthylen, das unsubstituiert oder durch eine
oder zwei Sulfogruppen substituiert ist; und

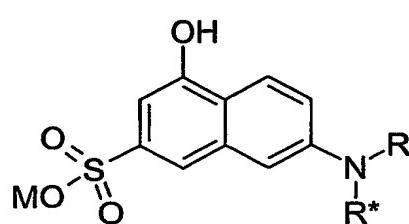
30

Z die obengenannte Bedeutung hat.

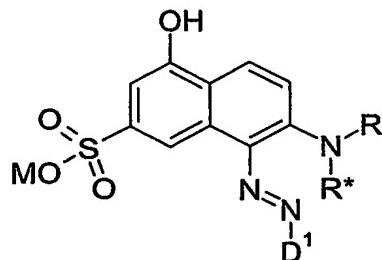
3. Reaktivfarbstoffe gemäß Anspruch 1 und 2, wobei die Substituenten R
Wasserstoff oder Sulfomethyl und R^* Wasserstoff bedeuten.

4. Reaktivfarbstoffe gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Substituenten R¹ und R² Wasserstoff, Methyl, Methoxy oder Sulfo, R³ bis R⁶ und R¹² bis R²⁰ Wasserstoff und R³ bis R⁶, R¹⁷ und R¹⁸ außerdem auch Sulfo, R⁷ bis R¹⁰ Wasserstoff oder Methyl, R⁷ und R⁸ auch Phenyl und R⁹ und R¹⁰ auch 2-Sulfoethyl, 2-, 3- oder 4-Sulfophenyl bedeuten, oder R⁹ und R¹⁰ ein cyclisches Ringsystem, das der Formel —(CH₂)₂-O-(CH₂)₂- entspricht, bilden.
- 5 10 5. Reaktivfarbstoffe gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß Z Vinyl, β-Chlorethyl oder β-Sulfatoethyl bedeutet.
- 15 20 6. Reaktivfarbstoffe gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß Q¹ und Q² in der allgemeinen Formel (5) unabhängig voneinander Fluor, Chlor, Cyanamido, Morpholino, 2-Sulfophenylamino, 3-Sulfophenylamino, 4-Sulfophenylamino, 3-(2-Sulfatoethylsulfonyl)-phenylamino, 4-(2-Sulfatoethylsulfonyl)-phenylamino, 3-(Vinylsulfonyl)-phenylamino, 4-(Vinylsulfonyl)-phenylamino, N-Methyl-N-(2-(2-sulfatoethylsulfonyl)-ethyl)-amino oder N-Phenyl-N-(2-(2-sulfatoethylsulfonyl)-ethyl)-amino bedeuten.
- 25 7. Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen der allgemeinen Formel (I) gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Äquivalent eines Amins der allgemeinen Formel (16)
- 25 D¹ — NH₂ (16),
- worin D¹ wie in Anspruch 1 angegeben, definiert ist, in üblicher Weise diazotiert und die erhaltene Diazoniumverbindung in erster Stufe mit einer wässrigen Lösung oder Suspension eines Äquivalents einer Kupplungskomponente gemäß der allgemeinen Formel (17)

40



worin R, R* und M wie in Anspruch 1 angegeben, definiert sind, zu einem Monoazofarbstoff gemäß der allgemeinen Formel (13)



5

umsetzt und anschließend ein Äquivalent eines Amins der allgemeinen Formel (18)

10

D² – NH₂ (18),

15

worin D² wie in Anspruch 1 angegeben, definiert ist, in üblicher Weise diazotiert und die erhaltene Diazoniumverbindung in zweiter Stufe mit dem in erster Stufe erhaltenen Monoazofarbstoff der allgemeinen Formel (13) zum Disazofarbstoff der allgemeinen Formel (I) kuppelt.

20

8. Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen der allgemeinen Formel (I) gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, für den Fall daß die Gruppen D¹ und D² gemäß der allgemeinen Formeln (I) gleiche Bedeutung besitzen, indem man zwei Äquivalente eines Amins der allgemeinen Formel (16), worin D¹ wie in Anspruch 1 angegeben, definiert ist, in üblicher Weise diazotiert und in erster Stufe mit einem Äquivalent einer Kupplungskomponente der allgemeinen Formel (17) zu einem Monoazofarbstoff der allgemeinen Formel (13) umsetzt und anschließend die Zweitkupplung zum Disazofarbstoff der allgemeinen Formel (I), worin die Gruppen D¹ und D² gleiche Bedeutung besitzen, durchführt.

25

9. Wässrige Flüssigpräparation, enthaltend einen Farbstoff nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8 mit einem Gehalt von 5 - 90 Gew.-%.

5 10. Verwendung von Reaktivfarbstoffen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 zum Färben oder Bedrucken von hydroxy- und/oder carbonamidgruppen-haltigem Fasermaterial.

10

15

20

25

30

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internal Application No
PCT/EP 03/03889

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C09B62/25 C09B62/41 C09B62/513 C09B62/03

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

CHEM ABS Data, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 00 06652 A (CIBA SC HOLDING AG ;TZIKAS ATHANASSIOS (CH); KLER HERBERT (DE)) 10 February 2000 (2000-02-10) cited in the application page 13, paragraph 6 -page 14, paragraph 3; claims; examples 70,74,83-85 ----	1-10
X	DE 196 00 765 A (BASF AG) 17 July 1997 (1997-07-17) cited in the application examples 28-30 ----	1-7,9,10 -/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the International filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the Invention
- *X* document of particular relevance; the claimed Invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed Invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

2 September 2003

Date of mailing of the International search report

12/09/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Ginoux, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internal Application No
PCT/EP 03/03889

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	"Water-soluble fiber-reactive trisazo dyes for cellulosic or nitrogen-containing fibers" CHEMICAL ABSTRACTS + INDEXES, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. COLUMBUS, US, vol. 115, no. 10, 9 September 1991 (1991-09-09), page 111 XP000251778 ISSN: 0009-2258 Abstract 94413e & JP 03 056569 A (MITSUBISHI KASEI CORP.) 12 March 1991 (1991-03-12) -----	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat:	Application No:
PCT/EP 03/03889	

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
WO 0006652	A	10-02-2000	AU WO EP JP US	4911099 A 0006652 A2 1137716 A2 2002521548 T 6537332 B1		21-02-2000 10-02-2000 04-10-2001 16-07-2002 25-03-2003
DE 19600765	A	17-07-1997	DE AU DE DE WO EP JP US	19600765 A1 1309697 A 69707835 D1 69707835 T2 9725377 A1 0876431 A1 2000503058 T 6011140 A		17-07-1997 01-08-1997 06-12-2001 11-04-2002 17-07-1997 11-11-1998 14-03-2000 04-01-2000

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat. Aktenzeichen
PCT/EP 03/03889

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C09B62/25 C09B62/41 C09B62/513 C09B62/03

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C09B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

CHEM ABS Data, EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 00 06652 A (CIBA SC HOLDING AG ;TZIKAS ATHANASSIOS (CH); KLER HERBERT (DE)) 10. Februar 2000 (2000-02-10) in der Anmeldung erwähnt Seite 13, Absatz 6 -Seite 14, Absatz 3; Ansprüche; Beispiele 70,74,83-85 ----	1-10
X	DE 196 00 765 A (BASF AG) 17. Juli 1997 (1997-07-17) in der Anmeldung erwähnt Beispiele 28-30 ----	1-7,9,10 -/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

2. September 2003

12/09/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Ginoux, C

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat. Aktenzeichen
PCT/EP 03/03889

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	"Water-soluble fiber-reactive trisazo dyes for cellulosic or nitrogen-containing fibers" CHEMICAL ABSTRACTS + INDEXES, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. COLUMBUS, US, Bd. 115, Nr. 10, 9. September 1991 (1991-09-09), Seite 111 XP000251778 ISSN: 0009-2258 Abstract 94413e & JP 03 056569 A (MITSUBISHI KASEI CORP.) 12. März 1991 (1991-03-12) -----	1-10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

 Internat. Aktenzeichen
PCT/EP U3/03889

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0006652	A 10-02-2000	AU WO EP JP US	4911099 A 0006652 A2 1137716 A2 2002521548 T 6537332 B1	21-02-2000 10-02-2000 04-10-2001 16-07-2002 25-03-2003
DE 19600765	A 17-07-1997	DE AU DE DE WO EP JP US	19600765 A1 1309697 A 69707835 D1 69707835 T2 9725377 A1 0876431 A1 2000503058 T 6011140 A	17-07-1997 01-08-1997 06-12-2001 11-04-2002 17-07-1997 11-11-1998 14-03-2000 04-01-2000